

<報文>ヘマタイトからの脱珪浮選におよぼす原鉱石 英品位の影響

著者	臼井 進之助, 坂田 和夫, 武田 進, 佐々木 弘
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻 号	36 1
ページ	17-22
発行年	1980-09-30
URL	http://hdl.handle.net/10097/32785

ヘマタイトからの脱珪浮選におよぼす原鉱石英品位の影響

臼 井 進之助* 坂 田 和 夫*
武 田 進* 佐々木 弘*

The Effect of Grade of Quartz on the Cationic Flotation of Quartz from Hematite.
By Shinnosuke USUI, Kazuo SAKATA, Susumu TAKEDA and Hiroshi SASAKI.

Flotation experiments were carried out with quartz and hematite (44-53 μ in size), separately and in mixture, using a Denver-type laboratory flotator, at various values of pH and collector (dodecyl ammonium acetate, DAA) concentration, with special reference to the examination of the effect of the grade of quartz on the reverse flotation of quartz.

The results obtained are as follows:

- 1) Individual flotation indicated that the complete flotation of quartz was obtained at a DAA concentration of $5 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-4}$ M (0.25-0.5 kg/t) and at pH 5.0-5.4, midpoint of isoelectric points of respective minerals, while no flotation of hematite took place under corresponding conditions.
- 2) In the case of flotation of the mixed sample an incomplete separation was obtained under the same conditions as 1): floatability of quartz decreased while that of hematite increased.
- 3) The floatability of quartz decreased markedly with decrease in grade, indicating that the reverse flotation of low grade quartz from hematite becomes difficult.
- 4) The poor separation of quartz described above was improved considerably by the addition of 1×10^{-4} M sodium gluconate.

(Received June 10, 1980)

1. 緒 言

高品位鉱物資源が次第に枯渇するのにもなって、低品位鉱石の資源化が重要な問題となっている。低品位鉱石を資源として活用するためには選鉱上種々の問題が存在するが、脈石として含まれる珪酸（塩）鉱物の除去、いわゆる脱珪は重要な問題の一つと考えられる。

一方、有用鉱物の品位が比較的高く、脈石の品位が低い鉱石を浮選分離するには技術的ならびに経済的に考えて脈石を浮鉱とする、いわゆる逆浮選の方が得策の場合が多い。この際、当然浮選成績は原鉱中の脈石の品位の影響を受けると考えられるが、従来の浮選分離に関する研究にはこれを定量的に検討した例はあまり見当らない。特に酸化鉱物では優先浮選法が十分確立されていないため、浮選成績におよぼす原鉱品位の影響を検討することは酸化鉱物の浮選分離に関する基礎的知見をうるという点で意義があると思われる。

以上のような観点から、本研究では試料としてヘマタイトと石英を選び、アミンを用いる陽イオン浮選によってヘマタイトからの脱珪浮選を行なう場合の浮選成績におよぼす石英品位の影響について検討を加え、若干の知見を得たので報告する。

2. 実験試料および方法

ヘマタイトはブラジル産の鏡鉄鉱, 石英は福島県白岩産の珪石を用いた。化学分析の結果, それぞれ Fe_2O_3 97.4%, SiO_2 99.8% の高品位鉱である。試料はいずれも湿式ボールミルで粉碎後篩分けを行なった。ヘマタイトは蒸留水で数回洗浄したものを, また石英は濃塩酸で12時間温浸後, 塩素イオンが検出されなくなるまで蒸留水で洗浄し, 両者ともろ過脱水後自然乾燥してデシケーター中に保存, 実験前日に秤量して一日間蒸留水に浸し, 実験に供した。

試料の粒度としては270~325メッシュ ($53\sim44\mu$) を選んだが, その理由はこの粒度範囲が浮選における最適粒度と言われ^{1),2)}, 本実験のように基礎的検討を行なうには適していると考えたからである。

浮選は次の手順で行った。まず, ビーカーにて試料10gを含む懸濁液のpHを調製し, 10分間マグネチックスターラーにて攪拌後捕収剤を添加し, さらに5分間攪拌した後浮選機に移入, ここでさらに3分間浮選機による攪拌をおこない浮選実験を行った。浮選時間は10分であり, 浮上物をかき取り乾燥秤量して浮鉱率とした。なお, 混合試料の分析はヘマタイトを塩酸にて溶解し, 残りの石英を秤量する重量法によった。浮選には200ml容量のDenver型浮選機を用い, 固体濃度はすべて5% (10g/200ml) で行った。使用した捕収剤 (ドデシルアンモニウム酢酸塩 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3\text{OOCCH}_3$), 以下DAAと略記する) は市販の特級ドデシルアミンに当量の氷酢酸を加えベンゼンから3回再結晶したものである。グルコン酸ナトリウム ($\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH})_5\text{COONa}$) は市販の試薬をそのまま使用し, pHの調整には塩酸および水酸化ナトリウムの市販の特級試薬を用いた。

3. 実験結果および考察

酸化鉱物の浮選分離では水中における固体表面の電荷が重要な意義を有する。石英の等電点はpH 2³⁾~3.7⁴⁾, ヘマタイトのそれはpH 6.7⁵⁾であり, それぞれ等電点より酸性側では鉱物の表面は正に, アルカリ側では負に帯電する。酸化鉱物に対するアミンの吸着は主として静電的な要因により行なわれるため, 酸化鉱物相互の浮選分離を行なう場合には浮選を両者の等電点の中間pH値で行なうことが効果的であると考えられている⁶⁾。単独の酸化鉱物の浮選挙動に関しては従来から数多くの研究がなされてきたが⁷⁾, 酸化鉱物の混合試料に対する浮選分離に関しては未だ十分な検討がなされていないように思われる。本研究ではまず, 1:1 (重量比) 混合試料 (石英品位50%) の浮遊性に関して基本的な検討を行ない, しかる後に石英品位の影響を検討した。

Fig.1は石英とヘマタイトの浮遊性におよぼすpHの影響を示したものである。DAAの添加

1) W.J. Trahar, & L.J. Warren: Intern. J. Mineral Processing, **3**, (1976), 103.

2) 松岡 功, 武田 進: 昭和51年度日本鉱業会春季大会講演要旨集 (1976), p. 275.

3) A.M. Gaudin, & D.W. Fuerstenau: AIME Trans. **202** (1955), 66.

4) I. Iwasaki, S.R.B. Cooke, & H.S. Choi: AIME Trans. **220** (1961), 394.

5) I. Iwasaki, S.R.B. Cooke, & H.S. Choi: AIME Trans. **217** (1960), 237.

6) 下飯坂潤三, 中塚勝人, 松岡 功: 日本鉱業会誌, **86** (1970), 631.

7) F.F. Aplan, & D.W. Fuerstenau: Froth Flotation, 50th Anniversary Vol. ed. D.W. Fuerstenau, (1962). 170, A. I. M. E.

量は 2×10^{-4} M (1 kg/t) とした。Fig.1. (A) はそれぞれを単独に浮選したときの結果、また、Fig.1. (B) は石英とヘマタイト 1 : 1 混合試料に対する結果を示したものである。単独に浮選した場合、石英は pH 2 付近から浮遊し始め、pH 5~11 で高い浮遊性を示し、それ以上の pH で急激に浮遊しなくなる。ヘマタイトは pH 5 付近から浮遊し pH 6~11 で高い浮遊性を示し、それ以上の pH で急激に浮遊しなくなっている。アルカリ側での浮遊性の低下は吸着にあずかる DA^+ (ドデシルアンモニウムイオン, $C_{12}H_{25}NH_3^+$) イオン濃度が減少するため^{*}、あるいは Na^+ (NaOH) イオンの競争吸着による DA^+ イオンの脱着によるものと考えられている³⁾。これら単独試料の浮遊性は上述のアミン—酸化鉱物の静電的吸着機構とよい対応性を示している。Fig.1. (B) に示した混合試料の場合、石英は pH 3~4 から浮遊し pH 5~11 で高い浮遊性を示すのに対し、ヘマタイトは pH 4 付近から浮遊し pH 7~10 で比較的高い浮遊性を示す。混合試料の場合、ヘマタイトの最高浮遊率が単独試料に比較して低いのは石英共存のために有効捕収剤濃度が単独の場合に比して低下しているためと推察される。Fig.1. (B) を Fig.1. (A) と比較した場合、単独試験では石英とヘマタイト両者の分離が期待された pH 4~5 においては、混合試料になると高い浮遊性を示していた石英の浮遊性は低下し、逆に浮遊性を示さなかったヘマタイトが浮遊するようになっている。

Fig.2 は浮遊性におよぼす DAA 添加量の影響を示したものである。Fig.1. (A) の結果から判断して、pH は両者の分離の期待された 5.0~5.4 で行った。Fig.2. (A) は単独試料で行った結果、また Fig.2. (B) は混合試料についての結果である。単独で浮選した場合、石英は 1×10^{-5} M (50 g/t) 付近から浮遊し始め、 $5 \times 10^{-5} \sim 7 \times 10^{-5}$ M (250~350 g/t) で高い浮遊性を示すのに対し、ヘマタイトは 1×10^{-4} M 付近から浮遊し始める。一方、1 : 1 混合試料で浮選試験をおこなうと石英は 1×10^{-5} M 付近から浮遊し始め、 2×10^{-4} M でほぼ 100 % 浮くのに対しヘマタイトは 5×10^{-5} M 付近から浮遊し始める。すなわち、単独試料の試験結果より 5×10^{-5} M ~ 1×10^{-4} M の DAA 濃度で浮選分離が可能と期待されたが、混合試料になると石英の浮遊性は低下し、逆にヘマタイトの浮遊性は上昇することが認められた。

以上の結果より pH を両鉱物の等電点の中間に設定し浮選分離を試みると単独試料では浮選分離可能と考えられる条件においても混合試料とすると浮選分離が不完全になることがわかった。本実験で設定した pH 5.0~5.4

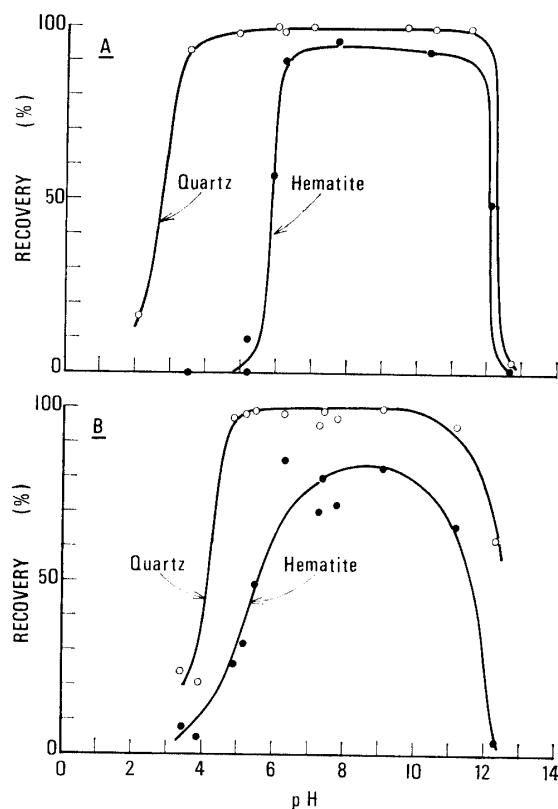


Fig.1 Flotation recovery of quartz and hematite as a function of pH.

(A) individual flotation, (quartz 10 g and hematite 10 g, respectively)

(B) mixture flotation, (quartz 5g + hematite 5g) DAA 2×10^{-4} M (1 kg/t)

* $RNH_2 + H_2O = RNH_3^+ + OH^-$ ($R = C_{12}H_{25}$ $K_b = 4.3 \times 10^{-4}$)

8) G. V. Onoda, & D. W. Fuerstenau: Intern. Mineral Processing Congress, 7th, 1 (1964), 301.

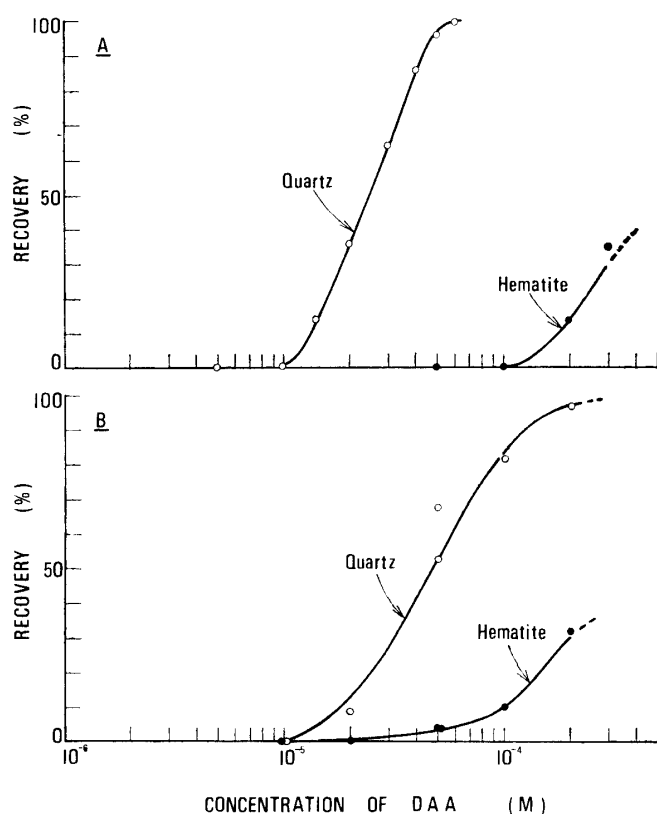


Fig. 2 Flotation recovery of quartz and hematite as a function of DAA concentration at pH 5.0-5.4.
(A) individual flotation, (quartz 10 g and hematite 10 g, respectively)
(B) mixture flotation, (quartz 5g+hematite 5g)

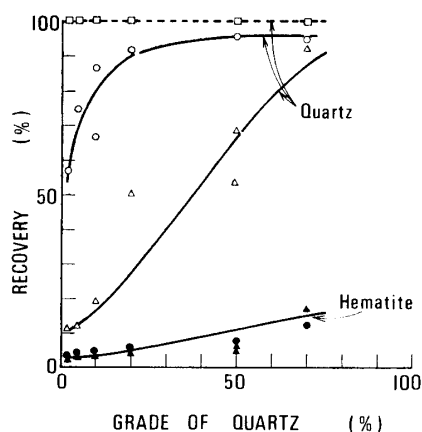


Fig. 3 Flotation recovery of quartz and hematite as a function of the grade of quartz in feed.
DAA 5×10^{-5} M (0.25 kg/t), pH 5.0-5.4

—□— Quartz alone, no Na-Gluconate
—△—▲— no Na-gluconate } mixture
—○—●— Na-gluconate 1×10^{-4} M, flotation

の条件は先にも述べたように石英とヘマタイトの等電点の中間に位置し前者は負に、後者は正に帯電している。このため両鉱物は水中においてヘテロ凝集を起し易い条件にあり、これが浮選分離を不完全にしている原因の一つと考えられる。

このように、石英、ヘマタイト 1:1 混合試料の分離条件を検討し不十分ではあるが最適条件は pH 5.0~5.4, DAA $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4}$ M と得られた。そこで以下、この条件において固体濃度 5% と一定にし石英とヘマタイトの重量比を変化させて脱珪浮選におよぼす石英品位の影響を検討した。Fig. 3 はその結果である。石英の原鉱品位が 50% より低くなるにつれ石英の浮鉱率は減少し、10% 以下の品位になると石英の浮鉱率は 10~20% と著しく低下する。図中の破線はそれぞれの品位に相当する石英を単独浮選した結果であるが、いずれの原鉱品位にても 100% 浮遊しており、このことから品位の低下にともなう石英の浮鉱率の減少はヘマタイトが共存することによって始めて生ずる問題であることがわかる。この原因は前述の石英とヘマタイトのヘテロ凝集、および気泡-石英粒子間の衝突確率の減少などが関与しているものと考えられる。なお後者を検討するため石英品位 10% の混合試料で浮選時間を 30 分に延長して実験したが、石英の浮鉱率は 20% から 30% に上昇する程度であった。

Fig. 3 には上述の系ヘグルコン酸ナトリウム 1×10^{-4} M (0.44 kg/t) 加えた場合の石英とヘマタイトの浮鉱率も示されている。図からわかるようにグ

ルコン酸ナトリウムは低品位石英系の脱珪浮選成績を著しく改善していることがわかる。グルコン酸ナトリウムを使用した理由はグルコン酸イオンが Fe^{3+} イオンと安定な錯体を形成する⁹⁾ ことから、ヘマタイトの抑制剤となることを予想したためである。

Fig. 4 は原鉱石英品位 5 % の混合試料を浮選したときの浮遊性におよぼす DAA 添加量の影響を示したものである。グルコン酸ナトリウムが共存しない場合 (Fig. 4. (A)), 石英は $5 \times 10^{-5} \text{M}$ 付近から浮遊し始めアミンの添加量の増加とともに浮遊性が増大するが、ヘマタイトの浮遊率も上昇する傾向が見られる。

一方、グルコン酸ナトリウムが $2 \times 10^{-4} \text{M}$ 共存すると (Fig. 4. (B)) $1 \times 10^{-4} \text{M}$ の DAA においてヘマタイトの浮遊率を 10 % 以下におさえ、石英の浮遊性はグルコン酸ナトリウムの共存しない場合の 25 % から 80 % へと上昇することがわかる。

DAA 濃度の上昇によって石英の浮遊率が増すことから推して、品位の低い領域での石英の浮遊率の低下は石英に対するアミンの吸着が共存する多量のヘマタイトの影響によって減少するため、この際グルコン酸ナトリウムは石英に対するアミンの吸着性を改善するのに役立っていると思われる。

4. 結 言

ドデシルアンモニウム酢酸塩 (DAA) を用い、ヘマタイトからの石英の逆浮選による除去、脱珪浮選における石英品位の影響を検討し以下のような結果を得た。

1) 石英およびヘマタイト (いずれも粒度 $44 \sim 53 \mu$) の単独浮選においては pH を石英とヘマタイトの等電点の中間、すなわち 5.0~5.4 に設定し、DAA を $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4} \text{M}$ 添加すると石英はほぼ 100 % の浮遊、ヘマタイトの浮遊はゼロで両者の分離が期待される。

2) 1) の条件で石英、ヘマタイトの混合試料に対して脱珪浮選を行なうと、石英の浮遊率は減少し、逆にヘマタイトの浮遊性は上昇して分離は不完全になる。

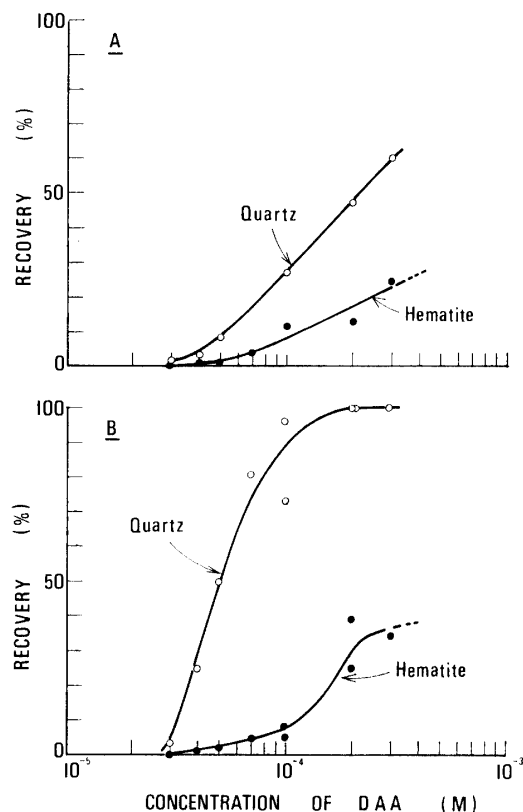


Fig. 4 Flotation recovery of quartz and hematite as a function of DAA concentration on quartz and hematite (5:95) mixture at pH 5.0-5.4

(A) in the absence of Na-Gluconate

(B) in the presence of $2 \times 10^{-4} \text{M}$ Na-Gluconate

9) R. L. Pecsok, & J. Sandera: J. Am. Chem. Soc., **77** (1955), 1489.

- 3) 原鉱の石英品位の低下とともに石英の浮鉱率は低下し脱珪浮選は困難になる。
- 4) 原鉱の石英品位の低下にともなう石英の浮選分離の困難性はグルコン酸ナトリウムの添加により改善される。